

10/541462

DOCKET NO.: 273432US90PCT

JC20 Rec'd PCT/PTO 06 JUL 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kazushige OHNO, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/13705

INTERNATIONAL FILING DATE: September 13, 2004

FOR: CERAMIC SINTERED BODY AND CERAMIC FILTER

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

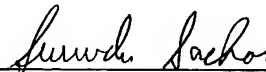
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2003-361229	12 September 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/13705. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Masayasu Mori
Attorney of Record
Registration No. 47,301
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

Rec'd

06 JUL 2004

10/541462

PCT/JP 2004/013705

13.09.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 6 1 2 2 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 6 1 2 2 9]

出 願 人 イ ビ デ ン 株 式 会 社
Applicant(s):

REC'D 28 OCT 2004

WIPO

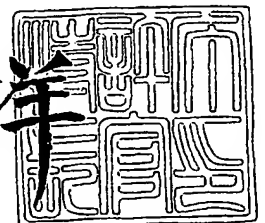
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 0 9 2 9 5 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 IB929
【提出日】 平成15年 9月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C04B 33/00
【発明者】
 【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北工場
 内
 【氏名】 大野 一茂
【発明者】
 【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北工場
 内
 【氏名】 佐藤 寛樹
【特許出願人】
 【識別番号】 000000158
 【氏名又は名称】 イビデン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100086586
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 安富 康男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100123917
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 重平 和信
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033891
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0309358

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

セラミック骨格粒子及び該セラミック骨格粒子間に局在し、前記セラミック骨格粒子よりもその平均粒子径が小さなセラミック微粒子からなることを特徴とするセラミック焼結体。

【請求項 2】

セラミック骨格粒子及び前記セラミック骨格粒子同士を接合する接合セラミック体からなるセラミック焼結体であって、前記接合セラミック体は、前記セラミック骨格粒子よりもその平均粒子径が小さなセラミック微粒子が焼結することにより形成されてなることを特徴とするセラミック焼結体。

【請求項 3】

セラミック骨格粒子及び前記セラミック骨格粒子同士を接合する脆性セラミック体からなるセラミック焼結体であって、前記脆性セラミック体は、前記セラミック骨格粒子よりもその平均粒子径が小さなセラミック微粒子が焼結することにより形成されてなることを特徴とするセラミック焼結体。

【請求項 4】

前記セラミック骨格粒子は、単結晶である請求項 1～3 のいずれか 1 に記載のセラミック焼結体。

【請求項 5】

前記接合セラミック体は、多結晶体である請求項 2 又は 4 に記載のセラミック焼結体。

【請求項 6】

前記脆性セラミック体は、多結晶体である請求項 3 又は 4 に記載のセラミック焼結体。

【請求項 7】

前記接合セラミック体は、前記セラミック微粒子が粒界を残存させたまま焼結することにより形成されてなる請求項 2、4 又は 5 に記載のセラミック焼結体。

【請求項 8】

前記脆性セラミック体は、前記セラミック微粒子が粒界を残存させたまま焼結することにより形成されてなる請求項 3、4 又は 6 のいずれか 1 に記載のセラミック焼結体。

【請求項 9】

セラミック骨格粒子と前記セラミック骨格粒子同士を接合する接合セラミック体からなるセラミック焼結体であって、前記接合セラミック体中には、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン及び酸素から選ばれる少なくとも 1 種以上が含有されてなることを特徴とするセラミック焼結体。

【請求項 10】

セラミック骨格粒子と前記セラミック骨格粒子同士を接合する脆性セラミック体からなるセラミック焼結体であって、前記脆性セラミック体中には、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン及び酸素から選ばれる少なくとも 1 種以上が含有されてなることを特徴とするセラミック焼結体。

【請求項 11】

前記接合セラミック体中には、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン及び酸素から選ばれる少なくとも 1 種以上が含有されてなり、その含有量は、セラミック骨格粒子中よりも多い請求項 9 に記載のセラミック焼結体。

【請求項 12】

前記脆性セラミック体中には、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタンおよび酸素から選ばれる少なくとも 1 種以上が含有されてなり、その含有量は、セラミック骨格粒子中よりも多い請求項 10 に記載のセラミック焼結体。

【請求項 13】

前記セラミック骨格粒子および前記セラミック微粒子は、炭化珪素であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれか 1 に記載のセラミック焼結体。

【請求項 14】

前記セラミック焼結体は、多孔質体である請求項1～13のいずれか1に記載のセラミック焼結体。

【請求項15】

前記請求項1～14のいずれか1に記載のセラミック焼結体を用いたことを特徴とするセラミックフィルタ。

【書類名】明細書

【発明の名称】セラミック焼結体及びフィルタ

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミック焼結体、及び、該セラミック焼結体を用いられたフィルタであって、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレート等を除去する目的に用いられるものに関し、当該フィルタは、触媒を担持したフィルタとしても用いることができる。

【背景技術】

【0002】

バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるパティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。そこで、排気ガス中のパティキュレートを捕集して、排気ガスを浄化することができるフィルタとして、多孔質セラミックからなるハニカム構造体が種々提案されている。

【0003】

このようなハニカム構造体としては、図6に示したような、多数の貫通孔31が隔壁33を隔てて長手方向に並設された円柱状のハニカム構造体30が知られている。貫通孔31は、図6(b)に示したように、排気ガスの流入側又は排出側の端部のいずれかが封止材32により目封じされ、一の貫通孔31に流入した排気ガスは、必ず貫通孔31同士を隔てる隔壁33を通過した後、他の貫通孔31から流出するようになっている。即ち、このようなハニカム構造体30が内燃機関の排気通路に設置されると、内燃機関より排出された排気ガス中のパティキュレートは、このハニカム構造体30を通過する際に隔壁33により捕捉され、排気ガスが浄化される。

【0004】

従来、このようなハニカム構造体を構成するセラミックとしては、コーージェライト等の酸化物セラミック、炭化珪素等が知られている。なかでも、炭化珪素からなるハニカム構造体は、熱伝導性、耐熱性、機械的特性及び耐薬品性等に優れるという利点があり、これに関して、以下の特許文献1～7等が開示されている。

【0005】

特許文献1には、平均アスペクト比が2～50の板状結晶を主体として構成される三次元の網目構造を有する多孔質炭化珪素焼結体が開示されている。
特許文献2には、平均粒径が0.3～50 μm の α 型炭化珪素粉末と、平均粒径が0.1～1.0 μm の β 型炭化珪素粉末とを混合した原料粉末を成形及び焼成する多孔質炭化珪素焼結体の製造方法が開示されている。
特許文献3には、平均粒径が0.5～100 μm の α 型炭化珪素粉末と、平均粒径が0.1～5 μm の粉末とを混合した原料粉末を焼成する β 型多孔質炭化珪素焼結体の製造方法が開示されている。
特許文献4には、比表面積が0.1～5 m^2/g 、不純物成分が1.0～5%の炭化珪素粉末を成形及び焼成する触媒担体の製造方法が開示されている。
特許文献5には、平均粒径が0.3～50 μm の α 型炭化珪素粉末、平均粒径が0.1～1.0 μm の β 型炭化珪素粉末等を混合した原料組成物を成形及び焼成する炭化珪素質ハニカムフィルタの製造方法が開示されている。
特許文献6には、平均粒径が5～100 μm の α 型炭化珪素粉末、平均粒径が0.1～1 μm の α 型又は β 型炭化珪素粉末を混合した混合物を成形及び焼成する多孔質炭化珪素焼結体の製造方法が開示されている。
特許文献7には、多孔質組織を構成する炭化珪素結晶粒子同士がネック部によって結合された焼結体であって、ネック部がなめらかな曲線状になっている多孔質炭化珪素焼結体等が開示されている。

【0006】

排気ガス浄化用フィルタは、通常、一定量のパティキュレートを捕集した後、高温にして

パティキュレートは燃焼除去する再生処理が行われる。しかしながら、炭化珪素からなるフィルタに一定量以上のパティキュレートを捕集させ、再生処理を行うと、その際発生する熱応力により、フィルタに目視で確認できるほどの大きなクラックが発生することがあった。このようなクラックを観察すると、炭化珪素粒子を横断して破壊していることがわかった。このようなクラックが生じると、排気ガス浄化用フィルタとして長時間使用した際に、クラックから排気ガスが漏れだし、パティキュレートの捕集が不完全になってしまうという問題があった。

【0007】

また、特許文献8には、炭化珪素粒子等の耐火性粒子と金属珪素とを含む多孔質のハニカム構造体が開示されている。

排気ガス浄化用フィルタに用いられるハニカム構造体には、通常、触媒が担持されており、この触媒は、パティキュレートの燃焼の活性化エネルギーを低下させたり、CO、HC及びNO_x等の有害なガス成分を浄化する役割を担っている。このようなハニカム構造体に付与した触媒は、その分散度が高いほどパティキュレート及び有害なガス成分との反応サイトが増大し、その活性が高くなるが、高温になると、触媒の分散度を高くするために用いるアルミナ等の触媒担体の比表面積が減少したり、触媒自身のシンタリングが起こることによって、結果的に、分散度が悪くなってしまうことが知られている。

特許文献8に記載された耐火性粒子と金属珪素とを含むハニカム構造体は、炭化珪素からなるハニカム構造体に比べて熱伝導率が低いいため、再生処理時に、同量のパティキュレートを燃焼させた場合、貫通孔の表面等のパティキュレートの燃焼部分から熱が拡散しにくく、燃焼部分が極めて高温となり、ハニカム構造体の最高温度が高くなってしまうものであり、ハニカム構造体に担持させた触媒の活性が低下してしまうことがあった。

また、炭化珪素からなるハニカム構造体と同様に、耐火性粒子と金属珪素とを含むハニカム構造体を再生処理すると、目視で確認できるような大きさのクラックが生じてしまうことがあった。

【0008】

- 【特許文献1】特開昭60-264365号公報
- 【特許文献2】特開平4-187578号公報
- 【特許文献3】特開平5-139861号公報
- 【特許文献4】特開平6-182228号公報
- 【特許文献5】特開平9-202671号公報
- 【特許文献6】特開2000-16872号公報
- 【特許文献7】特開2001-97776号公報
- 【特許文献8】特開2002-201082号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、熱応力がかかった際に、粒子が横断して破壊されることによって目視で確認できるような大きなクラックが発生することを抑制したり、繰り返して熱応力がかかった際に、担持させた触媒が劣化することを抑制したりすることができ、長期にわたって使用することが可能なセラミック焼結体及び該セラミック焼結体を用いたフィルタを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

第一の本発明のセラミック焼結体は、セラミック骨格粒子及び該セラミック骨格粒子間に局在し、上記セラミック骨格粒子よりもその平均粒子径が小さなセラミック微粒子からなることを特徴とする。

【0011】

第二の本発明のセラミック焼結体は、セラミック骨格粒子及び上記セラミック骨格粒子同士を接合する接合セラミック体からなるセラミック焼結体であって、上記接合セラミック

体は、上記セラミック骨格粒子よりもその平均粒子径が小さなセラミック微粒子が焼結することにより形成されてなることを特徴とする。

【0012】

第三の本発明のセラミック焼結体は、セラミック骨格粒子及び上記セラミック骨格粒子同士を接合する脆性セラミック体からなるセラミック焼結体であって、上記脆性セラミック体は、上記セラミック骨格粒子よりもその平均粒子径が小さなセラミック微粒子が焼結することにより形成されてなることを特徴とする。

【0013】

上記セラミック焼結体において、上記セラミック骨格粒子は、単結晶であることが望ましい。また、第二又は第三の本発明のセラミック焼結体において、上記接合セラミック体又は上記脆性セラミック体は、多結晶体であることが望ましく、上記接合セラミック体又は上記脆性セラミック体は、上記セラミック微粒子が粒界を残存させたまま焼結することにより形成されてなることが望ましい。

【0014】

第四の本発明のセラミック焼結体は、セラミック骨格粒子と上記セラミック骨格粒子同士を接合する接合セラミック体からなるセラミック焼結体であって、上記接合セラミック体中には、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン及び酸素から選ばれる少なくとも1種以上が含有されてなることを特徴とする。

【0015】

第五の本発明のセラミック焼結体は、セラミック骨格粒子と上記セラミック骨格粒子同士を接合する脆性セラミック体からなるセラミック焼結体であって、上記脆性セラミック体中には、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン及び酸素から選ばれる少なくとも1種以上が含有されてなることを特徴とする。

【0016】

第四又は第五の本発明のセラミック焼結体において、上記接合セラミック体中には、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン及び酸素から選ばれる少なくとも1種以上が含有されており、その含有量は、セラミック骨格粒子よりも多いことが望ましい。

【0017】

第一～第五の本発明のセラミック焼結体において、上記セラミック骨格粒子及び上記セラミック微粒子は、炭化珪素であることが望ましく、また、多孔質体であることが望ましい。

【0018】

第六の本発明のセラミックフィルタは、上記第一～第五の本発明のセラミック焼結体を用いたことを特徴とする。

【0019】

第一～第五の本発明のセラミック焼結体において、上記セラミックの種類は、特に限定されず、例えば、酸化物セラミック、窒化物セラミック、炭化物セラミック等が挙げられる。

【0020】

上記酸化物セラミックとしては、例えば、アルミナ、ジルコニア、ムライト、シリカ、コージェライトムライト等が挙げられる。

上記窒化物セラミックとしては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等が挙げられる。

また、炭化物セラミックとしては、例えば、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等が挙げられる。

これらのセラミックは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0021】

上記セラミック焼結体の用途は特に限定されるものではなく、例えば、セラミックヒータ、プローブカード、ウエハプローバ用基板等の半導体製造及び／又は検査装置用の基板、集積回路基板、液晶表示装置に用いられる基板、セラミックフィルタ等が挙げられる。

【0022】

以下においては、第一～第五の本発明のセラミック焼結体をまとめて本発明のセラミック焼結体として説明する。また、以下においては、炭化珪素を例にとって説明することとし、セラミック焼結体は、炭化珪素焼結体ともいい、炭化珪素からなる上記骨格粒子は、炭化珪素粗粒子ともいい、セラミック微粒子を炭化珪素微粒子ともいうこととする。

【0023】

本発明の炭化珪素焼結体を構成する炭化珪素粒子の粒径分布（縦軸：粒子数、横軸：粒径）では、ピークを示す粒径が2つ存在することになる。

本発明の炭化珪素焼結体では、炭化珪素粗粒子と炭化珪素微粒子とは、平均粒径比が15：1～200：1であり、総重量比が1：1～9：1であることが望ましく、炭化珪素粗粒子は、平均粒子直径が30 μ m以上であることが望ましい。

【0024】

本明細書では、上記炭化珪素焼結体が用いられ、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状のものをハニカム構造体ということとする。

また、全体が一体として形成された構造を有するハニカム構造体を一体型ハニカム構造体ともいい、セラミック部材がシール材層を介して複数個組み合わされて一体化した構造を有するハニカム構造体を集合体型ハニカム構造体ともいう。

本発明の炭化珪素焼結体が用いられたハニカム構造体を使用することにより、本発明のフィルタとすることができる。

【0025】

本発明のフィルタは、集合体型ハニカム構造体を用いたものが望ましく、その外周面に、シール材層が形成されていることが望ましい。

上記シール材層は、接着機能を有する接着剤により形成され、接着剤層として機能するものであることが望ましい。

また、上記ハニカム構造体は、ハニカム構造体の構成部材として用いられる場合のほか、1個のみでフィルタとして用いられてもよい。

【0026】

上記ハニカム構造体では、貫通孔は、どちらか一方の端部が封止されていることが望ましい。また、上記ハニカム構造体は、車両の排気ガス浄化装置（フィルタ）に使用されることが望ましい。

【発明の効果】

【0027】

本発明のセラミック焼結体（炭化珪素焼結体）によれば、炭化珪素粗粒子の個々の粒子同士が1以上の炭化珪素微粒子、及び／又は、炭化珪素微粒子により形成されたセラミック接合体又は脆性セラミック体を介して結合しているため、再生処理等でセラミック焼結体（炭化珪素焼結体）に熱応力が生じた際には、結合部の1以上の炭化珪素微粒子、及び／又は、炭化珪素微粒子により形成されたセラミック接合体又は脆性セラミック体により応力を緩和することができ、結合部にSEM等で観察しないと確認できない程度の微細なクラックが発生することがあるものの、複数の骨材となる炭化珪素粗粒子内を横断して進展するような、目視で確認可能な大きさのクラックが発生することを防止することができる。そのため、このセラミック焼結体をフィルタ（ハニカム構造体）に用いた場合、再生処理を繰り返して行っても、長期にわたって排気ガス中のパーティキュレートを漏れなく捕集することができる。また、炭化珪素の特徴である高熱伝導性を有することから、再生処理の際にハニカム構造体内の最高温度を低く保つことが可能で、触媒を担持させた場合であっても、該触媒の劣化を抑えることができる。

【0028】

なお、特許文献1に開示されている多孔質炭化珪素焼結体は、炭化珪素の板状結晶により三次元の網目構造を構成していることを特徴とするものであり、粒径の異なる炭化珪素粒子により多孔質構造を構成している本発明のセラミック焼結体とは全く異なるものである。また、特許文献2には、粒径の大きな α 型炭化珪素粉末と、粒径の小さな β 型炭化珪素

粉末とを用いた炭化珪素からなる焼結体の製造方法が開示されており、この製造方法では、高温で安定な α 型炭化珪素を粒成長させることなく、 β 型炭化珪素を粒成長させることで、焼結体を形成している。さらに、特許文献3、5及び6においても、同様の炭化珪素からなる焼結体の製造方法が開示されている。

【0029】

しかしながら、これらは、いずれも炭化珪素粗粒子同士の体積拡散、及び、粒界拡散を十分に進行させており、加えて、不安定な β 型炭化珪素粉末を α 型炭化珪素粉末に相転移させることで、炭化珪素粗粒子及び炭化珪素微粒子を同一の結晶構造にして一体化させる技術であって、1以上の炭化珪素微粒子、及び／又は、炭化珪素微粒子により形成されたセラミック接合体又は脆性セラミック体により結合部を形成した本発明の技術とは全く異なる技術である。すなわち、本発明のセラミック焼結体は、炭化珪素粗粒子間に、1以上の炭化珪素微粒子、及び／又は、炭化珪素微粒子により形成されたセラミック接合体又は脆性セラミック体からなる結合部を形成することで、骨材となる炭化珪素粗粒子内を進展するようなクラックの発生を防止したものである。従って、特許文献2、3、5及び6に開示された製造方法により得られるものと、本発明のセラミック焼結体とは全く異なるものである。

【0030】

また、特許文献7に開示されている多孔質炭化珪素焼結体は、ネック部（結合部）がなめらかな曲線状になっていることを特徴とするものであり、ネック部がなめらかなものとなるように高温で焼成されていることから、上記炭化珪素微粒子が焼成後においても粒子形状をとどめるように結合部が形成されていないし、上記炭化珪素微粒子により形成された多結晶質体により結合部が形成されてもいないため、本発明のセラミック焼結体とは全く異なるものである。

【0031】

本発明の炭化珪素焼結体を製造する際には、炭化珪素粗粒子と炭化珪素微粒子との平均粒径比を15:1～200:1とし、かつ、総重量比を1:1～9:1とすることにより、炭化珪素粗粒子間に、1以上の炭化珪素微粒子、及び／又は、炭化珪素微粒子により形成されたセラミック接合体又は脆性セラミック体による結合部を十分に形成させることができる。熱衝撃を十分に緩和することができる炭化珪素焼結体を製造することができる。

【0032】

本発明の炭化珪素焼結体では、炭化珪素粗粒子の平均粒子直径が30 μ m以上であると、ネック部の数が十分に少なくなり、上記ネック部1箇所あたりの上記炭化珪素微粒子の数が十分に多くなるので、1以上の炭化珪素微粒子、及び／又は、炭化珪素微粒子により形成されたセラミック接合体又は脆性セラミック体からなる層（以下、ネック層ともいう）の各ネック部における厚みを十分に確保することが可能となる。その結果、本発明の炭化珪素焼結体は、熱衝撃を十分に緩和することが可能なネック部を有することになる。なお、本明細書において、上記ネック部とは、上記炭化珪素粗粒子の個々の粒子同士が1以上の上記炭化珪素微粒子、及び／又は、炭化珪素微粒子により形成されたセラミック接合体又は脆性セラミック体を介して結合している結合部分近傍を意味する。

【0033】

本発明のフィルタでは、上記炭化珪素焼結体を用いているので、シール材層によりハニカム構造体を圧縮することができ、衝撃や熱応力等により微小なクラックが目視できるよう大きな大きさにまで成長すること、及び、クラックの発生に伴う炭化珪素粒子の脱粒を防止することができる。

【0034】

本発明の炭化珪素焼結体が用いられ、ハニカム構造体がシール材層を介して複数個組み合わされて一体化してなるフィルタでは、上記シール材層により熱応力を低減して耐熱性を向上させること、及び、ハニカム構造体の個数を増減させることで自由にその大きさを調整すること等が可能となる。

【0035】

本発明の炭化珪素焼結体が用いられ、貫通孔がどちらか一方の端部で封止されているフィルタでは、貫通孔を隔てる隔壁により排気ガス中のパーティキュレート等をより効率よく捕集することが可能となる。

【0036】

本発明のフィルタを車両の排気ガス浄化装置に使用すると、再生処理を繰り返し行っても、長期にわたって排気ガス中のパーティキュレートを漏れなく捕集すること、触媒を担持させた場合に該触媒の劣化を抑えること、衝撃や熱応力等により微小なクラックが目視できるような大きさにまで成長すること、クラックの発生に伴う炭化珪素粒子の脱粒を防止すること、耐熱性を向上させること、及び、自由にその大きさを調整すること等が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

図1(a)は、本発明の炭化珪素焼結体を用いた一体型ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、(a)に示した本発明の炭化珪素焼結体を用いた一体型ハニカム構造体のA-A線断面図である。図2は、本発明のセラミック焼結体を構成する炭化珪素粒子の結合状態の一例を示す拡大断面SEM写真である。図3は、本発明のセラミック焼結体を構成する炭化珪素粒子の結合状態の別の一例を示す拡大断面SEM写真である。

【0038】

図1に示したように、一体型ハニカム構造体20は、四角柱状の多孔質体であり、その長手方向に多数の貫通孔21が隔壁23を隔てて並設されている。貫通孔21は、排気ガスの流入側又は排出側の端部のいずれかが封止材22により封止され、これらの貫通孔21同士を隔てる隔壁23がフィルタとして機能するようになっている。即ち、一の貫通孔21に流入した排気ガスは、必ず隔壁23を通過した後、他の貫通孔21から流出するようになっている。

【0039】

一体型ハニカム構造体20は、粒径の大きい炭化珪素粗粒子101と粒径の小さい炭化珪素微粒子102とからなる多孔質の焼結体により構成され、図2及び図3に示したように、炭化珪素粗粒子101の個々の粒子同士が炭化珪素微粒子102、及び／又は、炭化珪素微粒子102により形成された多結晶質体103を介して結合している。

このように構成されていることにより、一体型ハニカム構造体20では、再生処理等の際に発生する熱応力をネック部の炭化珪素微粒子102、及び／又は、炭化珪素微粒子102により形成された多結晶質体103によって緩和することができ、図3に示したようなSEM等で観察しないと確認できない程度の微細なクラックがネック部に生じることがあるものの、複数の骨材となる炭化珪素粗粒子101内を進展し、目視で確認できるようなクラックが発生することは防止することができる。これは、炭化珪素微粒子102、及び／又は、炭化珪素微粒子102により形成された多結晶質体103からなるネック部では、炭化珪素微粒子102がランダムな方向で複雑に入り組んで結合しているためではないかと考えられる。従って、一体型ハニカム構造体20では、再生処理等の後も継続して排気ガス中のパーティキュレートを漏れなく捕集することができる。

【0040】

なお、炭化珪素微粒子102により形成された多結晶質体103とは、本発明におけるセラミック接合体又はセラミック脆性体であり、炭化珪素微粒子102が粒子形状をとどめて多結晶状に凝集したものであることが望ましく、炭化珪素微粒子が粒子形状をとどめることなく融合したものと、透過型電子顕微鏡での観察により区別することができる。

【0041】

炭化珪素粗粒子101の平均粒子直径としては、炭化珪素微粒子102の平均粒子直径よりも大きければ特に限定されないが、望ましい下限は30 μ mであり、望ましい上限は70 μ mである。30 μ m未満であると、上記ネック部の数が多くなり過ぎ、上記ネック層の厚さが薄くなり過ぎるため、上記ネック部において充分に応力を緩和することができな

いことがある。70 μm を超えると、逆に上記ネック部の数が少なくなり過ぎたり、上記ネック層を厚く形成することが困難となったりするため、一体型ハニカム構造体20の強度が低くなり、形状を保持できなくなることがある。また、70 μm を超えると、成形して作製する際に、成形不良が発生してしまうことがある。

【0042】

炭化珪素微粒子102の平均粒子直径としては、炭化珪素粗粒子101の平均粒子直径よりも小さければ特に限定されないが、望ましい下限は0.1 μm であり、望ましい上限は2.0 μm である。0.1 μm 未満であると、炭化珪素微粒子102の製造単価が上昇し、コストアップにつながってしまうからである。2.0 μm を超えると、炭化珪素微粒子102によるネック部の形成が困難になり、上記ネック部において十分に応力を緩和することができないことがある。

【0043】

炭化珪素粗粒子101と炭化珪素微粒子102との平均粒径比（炭化珪素粗粒子101の平均粒子直径／炭化珪素微粒子102の平均粒子直径）の望ましい下限は15倍であり、望ましい上限は200倍である。15倍未満であると、炭化珪素微粒子102によるネック部の形成が困難になり、上記ネック部において十分に応力を緩和することができないことがある。200倍を超えると、一体型ハニカム構造体20の強度が極端に低下し、製造の際、及び、実際に車両に搭載して使用する際の振動等で容易に破壊されてしまうことがある。

【0044】

炭化珪素粗粒子101と炭化珪素微粒子102との総重量比（炭化珪素粗粒子101の総重量／炭化珪素微粒子102の総重量）の望ましい下限は1倍であり、望ましい上限は9倍である。1倍未満であると、炭化珪素微粒子102の割合が多いために、ネック部以外にも炭化珪素微粒子102の凝集部分が形成され、その部分に熱応力が集中することによって、一体型ハニカム構造体20が容易に破壊されてしまうことがある。9倍を超えると、炭化珪素微粒子102の割合が少ないために、炭化珪素微粒子102によるネック部の形成が困難になり、上記ネック部において十分に応力を緩和することができないことがある。

【0045】

一体型ハニカム構造体20を構成する封止材22は、隔壁23と同じ多孔質セラミックからなることが望ましい。これにより、両者の接着強度を高くするとともに、封止材22の気孔率を隔壁23と同様に調整することで、隔壁23の熱膨張率と封止材22の熱膨張率との整合を図ることができ、製造時や使用時の熱応力によって封止材22と隔壁23との間に隙間が生じたり、封止材22や封止材22に接触する部分の隔壁23にクラックが発生したりすることを防止することができる。

【0046】

また、一体型ハニカム構造体20には、パーティキュレートの燃焼の活性化エネルギーを低下させたり、排気ガス中のCO、HC及びNO_x等の有害な成分を浄化することができる触媒が担持されていてもよい。

このような触媒が担持されていることで、一体型ハニカム構造体20は、排気ガス中のパーティキュレートを捕集するフィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有されるCO、HC及びNO_x等を浄化するための触媒コンバータとして機能する。

なお、一体型ハニカム構造体20は、基本的に炭化珪素粗粒子101と炭化珪素微粒子102とから構成されているため、炭化珪素の特徴である高熱伝導性を示し、熱伝導性に劣る炭化珪素粒子を金属珪素により結合してなるハニカム構造体のように、再生処理時にフィルタ内の最高温度が高くなりすぎて、触媒の活性を大きく低下させてしまうようなことがない。

【0047】

一体型ハニカム構造体20に担持させる触媒としては、パーティキュレートの燃焼の活性化エネルギーを低下させたり、排気ガス中のCO、HC及びNO_x等の有害な成分を浄化する

ることができる触媒であれば特に限定されず、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属等を挙げることができる。なかでも、白金、パラジウム、ロジウムからなる、いわゆる三元触媒が望ましい。また、貴金属に加えて、アルカリ金属（元素周期表1族）、アルカリ土類金属（元素周期表2族）、希土類元素（元素周期表3族）、遷移金属元素等を担持させてもよい。

【0048】

上記触媒は、一体型ハニカム構造体20の気孔の表面に担持されていてもよいし、隔壁23上にある厚みをもって担持されていてもよい。また、上記触媒は、隔壁23の表面及び／又は気孔の表面に均一に担持されていてもよいし、ある一定の場所に偏って担持されていてもよい。なかでも、流入側の貫通孔21内における隔壁23の表面又は表面付近の気孔の表面に担持されていることが望ましく、これらの両方ともに担持されていることがより望ましい。上記触媒とパティキュレートとが接触しやすいため、パティキュレートの燃焼を効率よく行うことができるからである。

【0049】

また、一体型ハニカム構造体20に上記触媒を付与する際には、予めその表面をアルミナ等のサポート材により被覆した後に、上記触媒を付与することが望ましい。これにより、比表面積を大きくして、触媒の分散度を高め、触媒の反応部位を増やすことができる。また、サポート材によって触媒金属のシンタリングを防止することができるので、触媒の耐熱性も向上する。加えて、圧力損失を下げることを可能にする。

【0050】

上記触媒が担持された本発明のセラミック焼結体を使用した一体型ハニカム構造体は、従来公知の触媒付DPF（ディーゼル・パティキュレート・フィルタ）と同様のガス浄化装置として機能するものである。従って、ここでは、本発明のセラミック焼結体を使用した一体型ハニカム構造体が触媒担持体としても機能する場合の詳しい説明を省略する。

【0051】

図1に示した一体型ハニカム構造体20は、四角柱状であるが、本発明のセラミック焼結体を使用した一体型ハニカム構造体の形状としては、柱状体であれば特に限定されず、例えば、長手方向に垂直な断面の形状が多角形、円形、楕円形、扇形等からなる柱状体を挙げることができる。

【0052】

一体型ハニカム構造体20の気孔率は特に限定されないが、望ましい下限は30%であり、望ましい上限は80%である。30%未満であると、一体型ハニカム構造体20がすぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、80%を超えると、一体型ハニカム構造体20の強度が低下して容易に破壊されることがある。

なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡（SEM）による測定等の従来公知の方法により測定することができる。

【0053】

一体型ハニカム構造体20の平均気孔径の望ましい下限は5 μ mであり、望ましい上限は50 μ mである。5 μ m未満であると、パティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがある。一方、50 μ mを超えると、パティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パティキュレートの捕集効率が下がり、フィルタとして機能しないことがある。

【0054】

また、図1には示していないが、本発明のセラミック焼結体を使用した一体型ハニカム構造体からなる一体型フィルタでは、外周面にシール材層が形成されていることが望ましい。このような本発明のセラミック焼結体を使用した一体型ハニカム構造体の外周面にシール材層が形成されてなるハニカム構造体もまた本発明の1つである。上記シール材層が外周面に形成されることにより、上記シール材層により本発明のセラミック焼結体を使用した一体型ハニカム構造体を圧縮することができ、衝撃や更なる熱応力等により微小なクラックが目視できるような大きさにまで成長すること、及び、クラックの発生に伴う炭化珪素粒子の脱粒を防止することができる。

【0055】

上記シール材層を構成する材料としては特に限定されず、例えば、無機バインダー、有機バインダー、無機繊維及び／又は無機粒子からなるもの等を挙げることができる。

【0056】

上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルが望ましい。

【0057】

上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダーのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

【0058】

上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、シリカーアルミナファイバーが望ましい。

【0059】

上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスキー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

【0060】

上記一体型セラミック構造体は、1個のみで一体型フィルタとして用いられてもよいが、シール材層を介して複数個結束されて集合体型フィルタとして用いられることが望ましい。

上記集合体型フィルタとすることにより、上記シール材層により熱応力を緩和してフィルタの耐熱性を向上させること、及び、一体型セラミック構造体の個数を増減させることで自由にその大きさを調整すること等が可能となるからである。

なお、一体型フィルタと集合体型フィルタとは、同様の機能を有するものである。

【0061】

図4は、本発明のセラミック焼結体を用いた集合体型ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。

図4に示したように、集合体型ハニカム構造体10は、排気ガス浄化用フィルタとして用いられるものであり、一体型ハニカム構造体20がシール材層14を介して複数個結束されてハニカムブロック15を構成し、このハニカムブロック15の周囲に、排気ガスの漏洩を防止するためのシール材層13が形成されているものである。

【0062】

集合体型ハニカム構造体10において、シール材層14は、一体型セラミック構造体20間に形成され、複数個の一体型セラミック構造体20同士を結束する接着剤として機能することが望ましく、一方、シール材層13は、ハニカムブロック15の外周面に形成され、集合体型ハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際、ハニカムブロック15の外周面から貫通孔を通過する排気ガスが漏れ出すことを防止するための封止材として機能するものであり、一体型ハニカム構造体20よりも気体を通過させにくい材質からなることが望ましい。

なお、集合体型ハニカム構造体10において、シール材層13とシール材層14とは、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、シール材層13及び接着剤層14が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じであってもよく、異なってもよい。

【0063】

ただし、シール材層14は、緻密体からなるものであってもよく、その内部への排気ガス

の流入が可能のように、多孔質体からなるものであってもよいが、シール材層 13 は、緻密体からなるものであることが望ましい。シール材層 13 は、集合体型ハニカム構造体 10 を内燃機関の排気通路に設置した際、ハニカムブロック 15 の外周面から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で形成されているからである。

【0064】

シール材層 13 及びシール材層 14 を構成する材料としては特に限定されず、例えば、上述した無機バインダー、有機バインダー、無機繊維及び／又は無機粒子からなるもの等を挙げることができる。

【0065】

図 4 に示した集合体型ハニカム構造体 10 は、円柱状であるが、本発明の集合体型ハニカム構造体の形状としては、柱状体であれば特に限定されず、例えば、長手方向に垂直な断面の形状が多角形、円形、楕円形等からなる柱状体を挙げることができる。

上記集合体型ハニカム構造体は、一体型ハニカム構造体を複数個結束させた後、長手方向に垂直な断面の形状が多角形、円形又は楕円形等となるように外周部を加工してもよいし、予め一体型ハニカム構造体の断面形状を加工した後に、それらを接着剤により結束させることによって、長手方向に垂直な断面の形状が多角形、円形又は楕円形等としてもよく、例えば、長手方向に垂直な断面の形状が円を 4 分割した扇形である柱状の一体型ハニカム構造体を 4 個結束させて円柱状の集合体型ハニカム構造体を製造することができる。

【0066】

次に、上述した本発明のセラミック焼結体が用いられたハニカム構造体の製造方法の一例について説明する。

上記ハニカム構造体が、その全体が一の焼結体から構成された一体型フィルタである場合、まず、上述したような炭化珪素粗粒子及び炭化珪素微粒子を主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、所望の一体型ハニカム構造体と略同形状のセラミック成形体を作製する。

【0067】

上記原料ペーストとしては特に限定されないが、製造後の一体型ハニカム構造体の気孔率が 30～80% となるものが望ましく、例えば、上述したような炭化珪素粗粒子及び炭化珪素微粒子に、バインダー及び分散媒液等を加えたものを挙げることができる。

【0068】

上記バインダーとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記バインダーの配合量は、通常、炭化珪素粒子 100 重量部に対して、1～20 重量部程度が望ましい。

【0069】

上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコール、水等を挙げることができる。

上記分散媒液は、上記原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように適量配合される。

【0070】

これら炭化珪素粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニーダー等で十分に混練した後、押出成形される。

【0071】

なお、上記原料ペーストには、焼成を阻害する物質、及び／又は、焼成を進行させる焼結助剤を添加することが望ましい。上記炭化珪素微粒子の平均粒径、粒径分布及び配合量に応じて、上記焼成を阻害する物質や上記焼結助剤の平均粒径、粒径分布及び配合量を調整することにより、焼成後のハニカム構造体を、上記炭化珪素粗粒子の個々の粒子同士が、上記炭化珪素微粒子、及び／又は、上記炭化珪素粒子により形成された多結晶質体を介して結合した構造のものにすることができる。

【0072】

また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。
上記成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を挙げることができる。

【0073】

さらに、上記原料ペーストには、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。
上記バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（FAバルーン）、ムライトバルーン等を挙げることができる。これらのなかでは、フライアッシュバルーンが望ましい。

【0074】

次に、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いて乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、所定の貫通孔に封止材となる封止材ペーストを充填し、上記貫通孔を目封じする封口処理を施す。

【0075】

上記封止材ペーストとしては特に限定されないが、後工程を経て製造される封止材の気孔率が30～80%となるものが望ましく、例えば、上記原料ペーストと同様のものを用いることができるが、上記原料ペーストで用いた炭化珪素粒子に潤滑剤、溶剤、分散剤及びバインダーを添加したものであることがより望ましい。上記封口処理の途中で封止材ペースト中の炭化珪素粒子が沈降することを防止することができるからである。

【0076】

次に、上記封止材ペーストが充填されたセラミック乾燥体に対して、所定の条件で脱脂、焼成を行うことにより、炭化珪素からなり、その全体が一の多孔質の焼結体から構成された一体型ハニカム構造体を製造することができる。

上記セラミック乾燥体の脱脂の条件は、従来から多孔質セラミックからなるフィルタを製造する際に用いられている条件を適用することができる。

上記セラミック乾燥体の焼成の条件は、焼成後のハニカム構造体を、上記炭化珪素粗粒子の個々の粒子同士が、上記炭化珪素微粒子、及び／又は、上記炭化珪素粒子により形成された多結晶質体を介して結合した構造のものにすることができるように、上記炭化珪素粗粒子、上記炭化珪素微粒子、上記焼成を阻害する物質、上記焼成を進行させる焼結助剤等の平均粒径、粒径分布及び配合量に応じて決定される。具体的には、例えば、1800～2200℃、3時間の条件等が好適に用いられる。

【0077】

なお、上記一体型ハニカム構造体に触媒を担持させる場合には、焼成して得られたセラミック焼成体の表面に高い比表面積のアルミナ膜を形成し、このアルミナ膜の表面に白金等の触媒を付与することが望ましい。

【0078】

上記セラミック焼成体の表面にアルミナ膜を形成する方法としては、例えば、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 等のアルミニウムを含有する金属化合物の溶液をセラミック焼成体中含浸させて加熱する方法、アルミナ粉末を含有する溶液をセラミック焼成体中含浸させて加熱する方法等を挙げることができる。

上記アルミナ膜に助触媒等を付与する方法としては、例えば、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 等の希土類元素等を含有する金属化合物の溶液をセラミック焼成体中含浸させて加熱する方法等を挙げることができる。

上記アルミナ膜に触媒を付与する方法としては、例えば、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液（ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$ ）等をセラミック焼成体中含浸させて加熱する方法等を挙げることができる。

【0079】

また、上記ハニカム構造体が、図4に示したような、一体型ハニカム構造体20がシール材層14を介して複数個結束されて構成された集合体型ハニカム構造体10である場合、一体型ハニカム構造体20の側面に、シール材層14となるシール材ペーストを均一な厚

さで塗布し、順次他の一体型ハニカム構造体20を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状の一体型ハニカム構造体20の積層体を作製する。
なお、上記シール材ペーストを構成する材料としては、既に説明しているのでここではその説明を省略する。

【0080】

次に、この一体型ハニカム構造体20の積層体を加熱してシール材ペースト層を乾燥、固化させてシール材層14とし、その後、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図4に示したような形状に切削することで、ハニカムブロック15を作製する。
そして、ハニカムブロック15の外周に上記シール材ペーストを用いてシール材層13を形成することで、一体型ハニカム構造体20がシール材層14を介して複数個結束されて構成された集合体型フィルタ10を製造することができる。

【0081】

本発明のセラミック焼結体を用いられたハニカム構造体の用途は特に限定されないが、車両の排気ガス浄化装置に用いることが望ましい。
図5は、ハニカム構造体が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

【0082】

図5に示したように、排気ガス浄化装置600は、主に、ハニカム構造体60、ハニカム構造体60の外方を覆うケーシング630、ハニカム構造体60とケーシング630との間に配置される保持シール材620、及び、ハニカム構造体60の排気ガス流入側に設けられた加熱手段610から構成されており、ケーシング630の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管640が接続されており、ケーシング630の他端部には、外部に連結された排出管650が接続されている。なお、図5中、矢印は排気ガスの流れを示している。

また、図5において、ハニカム構造体60は、図1に示した一体型ハニカム構造体20であってよく、図4に示した集合体型ハニカム構造体10であってよい。

【0083】

このような構成からなる排気ガス浄化装置600では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管640を通してケーシング630内に導入され、流入側が開口した貫通孔からハニカム構造体60内に流入し、隔壁を通過して、この隔壁でパーティキュレートが捕集されて浄化された後、流出側が開口した貫通孔からハニカム構造体60外に排出され、排出管650を通して外部へ排出されることとなる。

【0084】

また、排気ガス浄化装置600では、ハニカム構造体60の隔壁に大量のパーティキュレートが堆積し、圧力損失が高くなると、ハニカム構造体60の再生処理が行われる。
上記再生処理では、加熱手段610を用いて加熱されたガスをハニカム構造体60の貫通孔の内部へ流入させることで、ハニカム構造体60を加熱し、隔壁に堆積したパーティキュレートを燃焼除去する。また、ポストインジェクション方式を用いてパーティキュレートを燃焼除去してもよい。

【実施例】

【0085】

以下に実施例を掲げ、図面を参照して本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0086】

(実施例1)

(1) 平均粒子直径 $30\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末(炭化珪素粗粒子)70重量%と、平均粒子直径 $0.5\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末(炭化珪素微粒子)30重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダー(メチルセルロース)を15重量部、水を20重量部加えて混練して原料ペーストを作製した。なお、上記炭化珪素微粒子としては、予め硝酸により酸洗浄した後に、焼結助剤として、平均粒子直径が $0.1\mu\text{m}$

、粒径分布が平均粒子直径に対して±10%以内の鉄粉末を炭化珪素微粒子100重量部に対して0.7重量部添加したものを使用した。

【0087】

次に、上記原料ペーストに可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押出成形を行い、図1(a)に示した断面形状と略同様の断面形状のセラミック成形体を作製した。次に、マイクロ波乾燥機を用いて上記セラミック成形体を乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、上記セラミック成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填し、再び乾燥機を用いて乾燥させた。次に、400℃で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下1900℃、3時間の条件で焼成を行うことにより、図1に示したような、気孔率が50%、平均気孔径が12μm、大きさが34mm×34mm×150mm、貫通孔の数が324個、隔壁23の厚さが0.4mmの炭化珪素焼結体からなるハニカム構造体20を製造した。

【0088】

(2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー30重量%、平均粒径0.6μmの炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性のシール材ペーストを用いて、一体型ハニカム構造体20を、16個(4個×4個)結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、図4に示したような直径144mm×長さ150mmの円柱状のハニカムブロック15を作製した。
このとき、一体型ハニカム構造体20を結束するシール材層14の厚さが1.0mmとなるように調整した。

【0089】

次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー(ショット含有率:3%、繊維長:0.1~100mm)23.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3μmの炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダーとしてシリカゾル(ゾル中のSiO₂の含有率:30重量%)7重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%、及び、水39重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製した。

【0090】

次に、上記シール材ペーストを用いて、ハニカムブロック15の外周面に厚さ1.0mmのシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を120℃で乾燥して、図4に示したような円柱状で、主として炭化珪素焼結体からなる集合体型ハニカム構造体10を製造した。

【0091】

(3) Al(NO₃)₃を1,3-ブタンジオール中に投入し、60℃で5時間攪拌することによりAl(NO₃)₃を30重量%含有する1,3-ブタンジオール溶液を作製した。この1,3-ブタンジオール溶液中に集合体型ハニカム構造体10を浸漬した後、150℃で2時間、400℃で2時間加熱し、更に80℃の水に2時間浸漬した後、700℃で8時間加熱して集合体型ハニカム構造体10の表面にアルミナ層を形成した。

【0092】

Ce(NO₃)₃をエチレングリコール中に投入し、90℃で5時間攪拌することによりCe(NO₃)₃を6重量%含有するエチレングリコール溶液を作製した。このエチレングリコール溶液中に上記アルミナ層が形成された集合体型ハニカム構造体10を浸漬した後、150℃で2時間、窒素雰囲気中650℃で2時間加熱して、集合体型ハニカム構造体10の表面に触媒を担持させるための希土類酸化物含有アルミナ層を形成した。

【0093】

白金濃度4.53重量%のジニトロジアンミン白金硝酸([Pt(NH₃)₂(NO₂)₂]HNO₃)を蒸留水で希釈し、上記希土類酸化物含有アルミナ層が形成された集合体型ハニカム構造体10にPtが2g/Lとなるように浸漬した後、110℃で2時間、窒素雰囲気中500℃で1時間加熱して、集合体型ハニカム構造体10の表面に、平均粒子直径2nmの白金触媒を担持させた。

【0094】

(実施例 2 ~ 11)

原料ペーストを作製する際に使用する炭化珪素粗粒子及び炭化珪素微粒子の平均粒子直径、炭化珪素粗粒子と炭化珪素微粒子との配合比、及び、セラミック乾燥体を焼成して一体型ハニカム構造体 20 を製造する際の焼成温度を下記の表 1 に示したように変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、円柱状で、主として炭化珪素焼結体からなり、白金触媒を担持させた集合体型ハニカム構造体 10 を製造した。

【0095】

(参考例 1)

平均粒子直径 $30\ \mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末 (炭化珪素粗粒子) 70 重量%と、平均粒子直径 $0.5\ \mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末 (炭化珪素微粒子) 30 重量%とを湿式混合し、得られた混合物 100 重量部に対して、有機バインダー (メチルセルロース) を 15 重量部、水を 20 重量部加えて混練して原料ペーストを作製した。なお、上記炭化珪素微粒子としては、予め硝酸により酸洗浄した後に、焼結助剤として、平均粒子直径が $0.1\ \mu\text{m}$ 、粒径分布が平均粒子直径に対して $\pm 10\%$ 以内の鉄粉末を炭化珪素微粒子 100 重量部に対して 0.7 重量部添加したものを使用した。

【0096】

次に、上記原料ペーストに可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押出成形を行い、図 6 (a) に示した断面形状と略同様の断面形状のセラミック成形体を作製した。次に、マイクロ波乾燥機を用いて上記セラミック成形体を乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、上記セラミック成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填し、再び乾燥機を用いて乾燥させた。次に、 400°C で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 1900°C 、3 時間の条件で焼成を行うことにより、図 6 に示したような、気孔率が 50%、平均気孔径が $12\ \mu\text{m}$ 、直径 $14.4\ \text{mm}$ × 長さ $150\ \text{mm}$ 、隔壁 23 の厚さが $0.4\ \text{mm}$ の炭化珪素焼結体からなる円柱状のハニカム構造体 30 を製造した。

【0097】

(2) 上述の (1) で製造したハニカム構造体 30 に、実施例 1 の (3) と同様にして、触媒を付与した。

【0098】

(比較例 1 ~ 9)

原料ペーストを作製する際に使用する炭化珪素粗粒子及び炭化珪素微粒子の平均粒子直径、炭化珪素粗粒子と炭化珪素微粒子との配合比、セラミック乾燥体を焼成して一体型ハニカム構造体 20 を製造する際の焼成温度、及び、炭化珪素微粒子に添加する鉄粉末の粒径分布を下記の表 1 に示したように変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、円柱状で、主として炭化珪素焼結体からなり、白金触媒を担持させた集合体型ハニカム構造体 10 を製造した。

なお、比較例 2 では、原料ペーストに可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押出成形を行い、図 1 (a) に示した断面形状と略同様の断面形状のセラミック成形体を作製しようとしたが、成形不良であったため、以後の工程は行わなかった。

また、比較例 5 で製造されたハニカム構造体は、焼成不良のため強度が不十分なものであった。

【0099】

(比較例 10)

(1) 平均粒子直径 $32.6\ \mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末 70 重量%と、平均粒子直径 $4.0\ \mu\text{m}$ の金属珪素 30 重量%とを湿式混合し、得られた混合物 100 重量部に対して、有機バインダー (メチルセルロース) を 6 重量部、界面活性剤を 2.5 重量部、水を 24 重量部加えて混練して原料ペーストを作製した。

【0100】

次に、上記原料ペーストを用いて押出成形を行い、図 1 (a) に示した断面形状と略同様の断面形状のセラミック成形体を作製した。次に、マイクロ波乾燥機を用いて上記セラミック成形体を乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、上記セラミック成形体と同様の組成

のペーストを所定の貫通孔に充填し、再び乾燥機を用いて乾燥させた。次に、酸化雰囲気において550℃で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下1600℃、3時間の条件で焼成を行うことにより、図1に示したような、気孔率が50%、平均気孔径が20 μ m、大きさが34mm×34mm×150mm、貫通孔の数が324個、隔壁23の厚さが0.4mmの炭化珪素-金属珪素焼結体からなる一体型ハニカム構造体20を製造した。

【0101】

(2) 上述の(1)で製造した一体型ハニカム構造体20を用いたこと以外は、実施例1の(2)及び(3)と同様にして、円柱状で、主として炭化珪素-金属珪素焼結体からなり、白金触媒を担持させた集合体型ハニカム構造体10を製造した。

【0102】

(評価試験)

(1) 炭化珪素粒子の結合状態

各実施例、参考例及び比較例に係るハニカム構造体について、10mm×10mmの範囲をSEMにより2000倍で観察し、炭化珪素粗粒子の個々の粒子同士が1以上の炭化珪素微粒子、及び/又は、炭化珪素粒子により形成された多結晶質体を介して結合しているか否か、すなわちネック部の有無を確認した。その結果を下記の表1に示した。

【0103】

(2) 再生処理時におけるクラックの発生の有無

各実施例、参考例及び比較例に係るハニカム構造体を用いて、図6に示したような排気ガス浄化装置を作製し、エンジンの排気通路に配設した。上記エンジンを回転数3000rpm、トルク50Nmで所定の時間運転し、その後に再生処理(ポストインジェクション方式)を100回繰り返し行い、ハニカム構造体にクラックが発生したか否かを目視観察及びSEM観察により確認した。その結果を下記の表1に示した。

【0104】

(3) 再生処理後の白金触媒の平均粒子直径

評価試験(2)後の各実施例、参考例及び比較例に係るハニカム構造体について、白金触媒を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察し、その平均粒子直径を求めた。その結果を下記の表1に示した。

【0105】

【表1】

	平均粒径(μm)		平均粒径 比	配合比 (粗粒子:微粒子)	鉄粉末の平均粒径 に対する粒径分布(%)	焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	ネック部 の有無	クラック の有無	白金の平均 粒径(nm)
	粗粒子	微粒子							
実施例1	30	0.5	60	7:3	10	1900	有り	無し	15
実施例2	40	0.5	80	7:3	10	2000	有り	無し	15
実施例3	50	0.5	100	7:3	10	2050	有り	無し	15
実施例4	60	0.5	120	7:3	10	2100	有り	無し	15
実施例5	70	0.5	140	7:3	10	2150	有り	無し	15
実施例6	40	0.5	80	5:5	10	2000	有り	無し	15
実施例7	40	0.5	80	9:1	10	2000	有り	無し	15
実施例8	40	0.5	80	7:3	10	1800	有り	無し	15
実施例9	40	0.5	80	7:3	10	2200	有り	無し	15
実施例10	30	2.0	15	7:3	10	1900	有り	無し	15
実施例11	40	0.2	200	7:3	10	1900	有り	無し	15
参考例1	30	0.5	60	7:3	10	1900	有り	微小クラック 有り	15
比較例1	25	0.5	50	7:3	50	1900	無し	有り	15
比較例2	80	0.5	160	7:3	50	—	—	—	—
比較例3	40	0.5	80	10:0	—	2000	無し	有り	15
比較例4	40	0.5	80	4:6	50	2000	無し	有り	15
比較例5	40	0.5	80	7:3	50	1600	—	—	—
比較例6	40	0.5	80	7:3	50	2300	無し	有り	15
比較例7	11	0.5	22	7:3	50	2200	無し	有り	15
比較例8	20	2.0	10	7:3	50	1900	無し	有り	15
比較例9	50	0.2	250	7:3	50	2000	無し	有り	15
比較例10	32.6	4.0	8	7:3	—	1600	有り	無し	50

【0106】

表1に示したように、ネック部を有するハニカム構造体では、再生処理を繰り返し行っても目視できるような大きさのクラックは生じなかった。なお、参考例1に係るハニカム構造体では、外周面をシール材により締め付けていないため、SEM観察により微小クラックが見られた。

また、炭化珪素粒子のみを焼結させてなるハニカム構造体では、炭化珪素と金属珪素とを焼結させてなるハニカム構造体よりも、再生処理を繰り返し行った後の白金触媒の平均粒子直径が小さく、白金触媒の活性が高かった。

【図面の簡単な説明】

【0107】

【図1】(a)は、本発明の炭化珪素焼結体を用いた一体型ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、(a)に示した本発明の炭化珪素焼結体を用いた一体型ハニカム構造体のA-A線断面図である。

【図2】本発明の炭化珪素焼結体を構成する炭化珪素粒子の結合状態の一例を示す拡大断面SEM写真である。

【図3】本発明の炭化珪素焼結体を構成する炭化珪素粒子の結合状態の別の一例を示す拡大断面SEM写真である。

【図4】本発明の炭化珪素焼結体を用いた集合体型ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。

【図5】本発明のフィルタを用いた車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

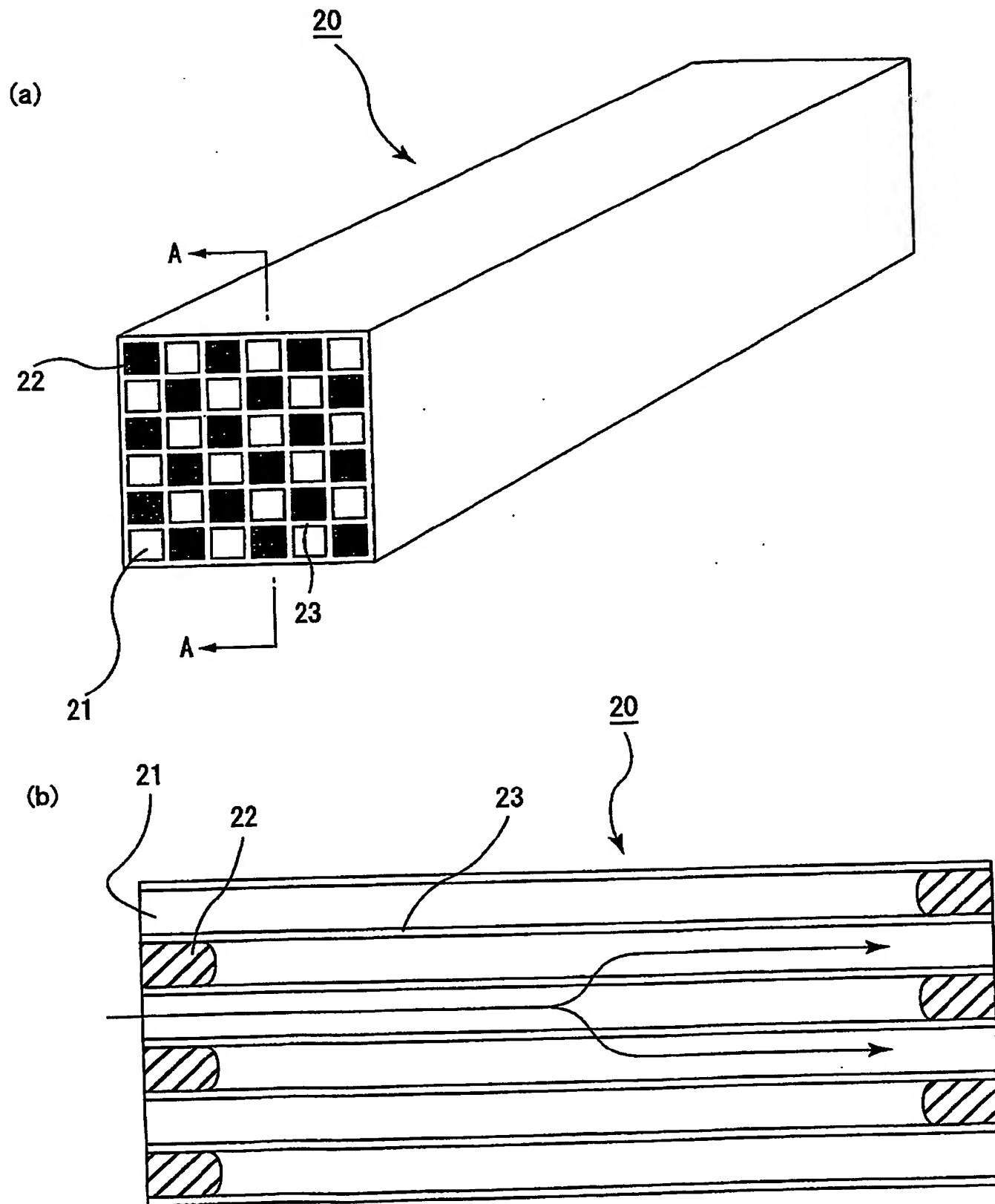
【図6】従来のハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。

【符号の説明】

【0108】

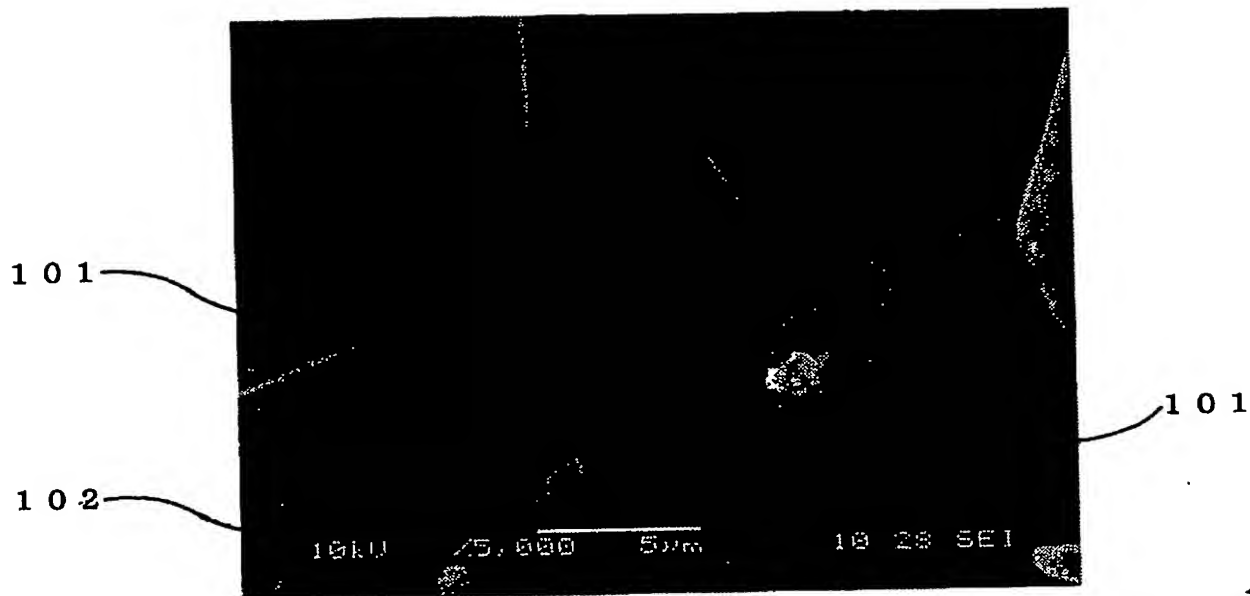
- 10 集合体型ハニカム構造体
- 13、14 シール材層
- 15 ハニカムブロック
- 20 一体型ハニカム構造体
- 21、31 貫通孔
- 22、32 封止材
- 23、33 隔壁
- 30 ハニカム構造体
- 101 炭化珪素粗粒子
- 102 炭化珪素微粒子
- 103 炭化珪素微粒子102により形成された多結晶質体

【書類名】 図面
【図 1】

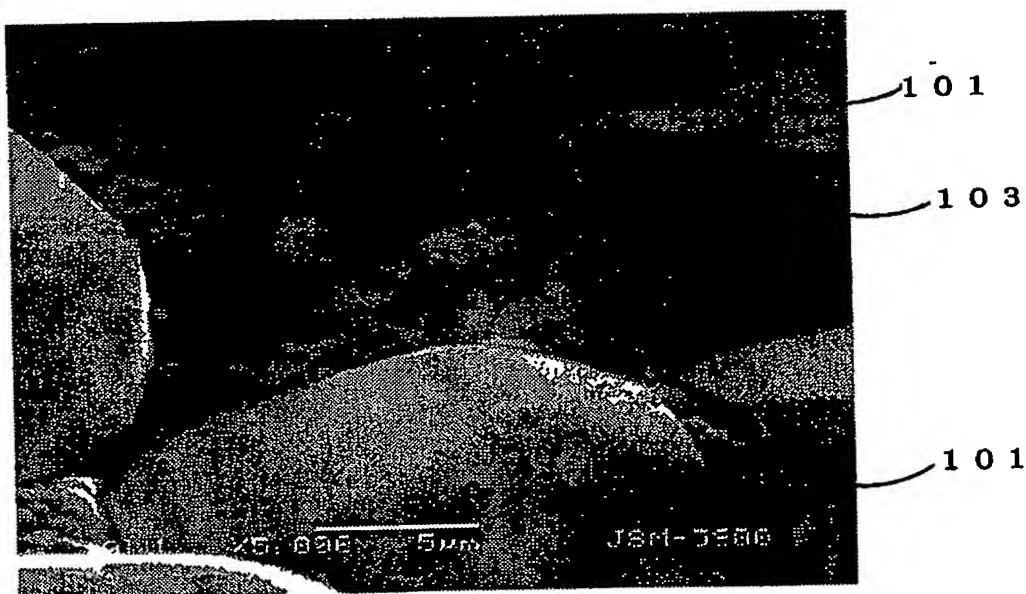


A-A線断面図

【図2】



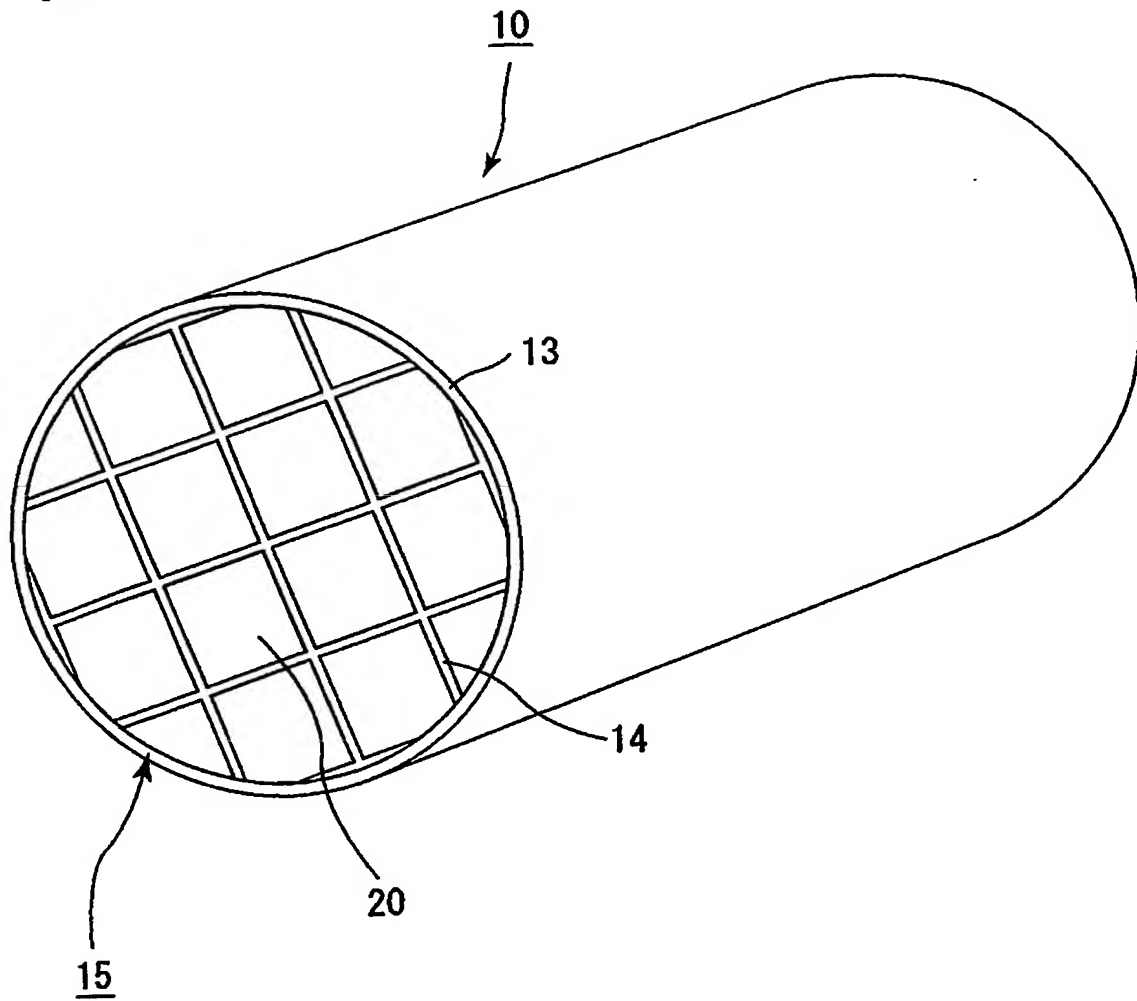
【図3】



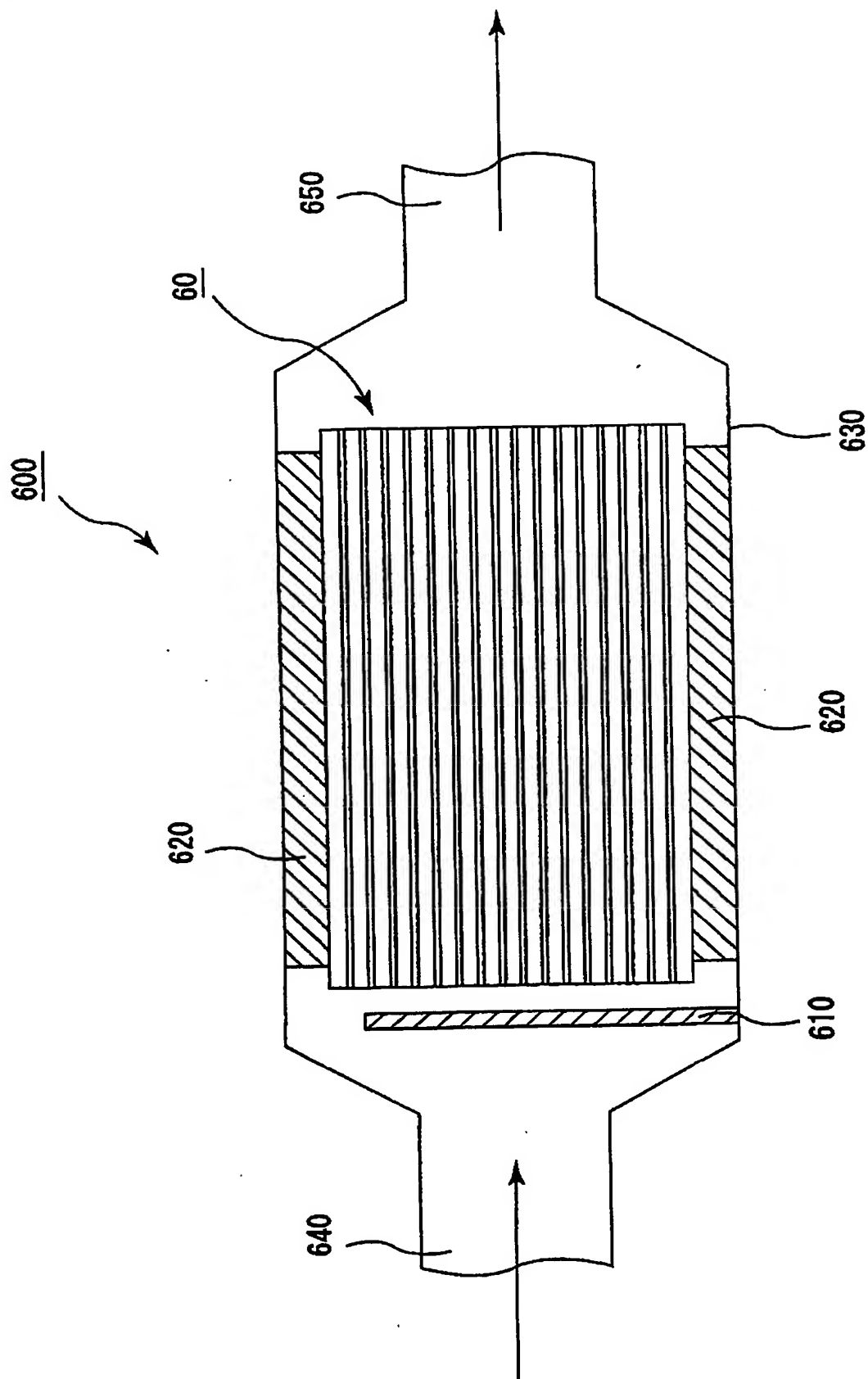
BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

【図4】

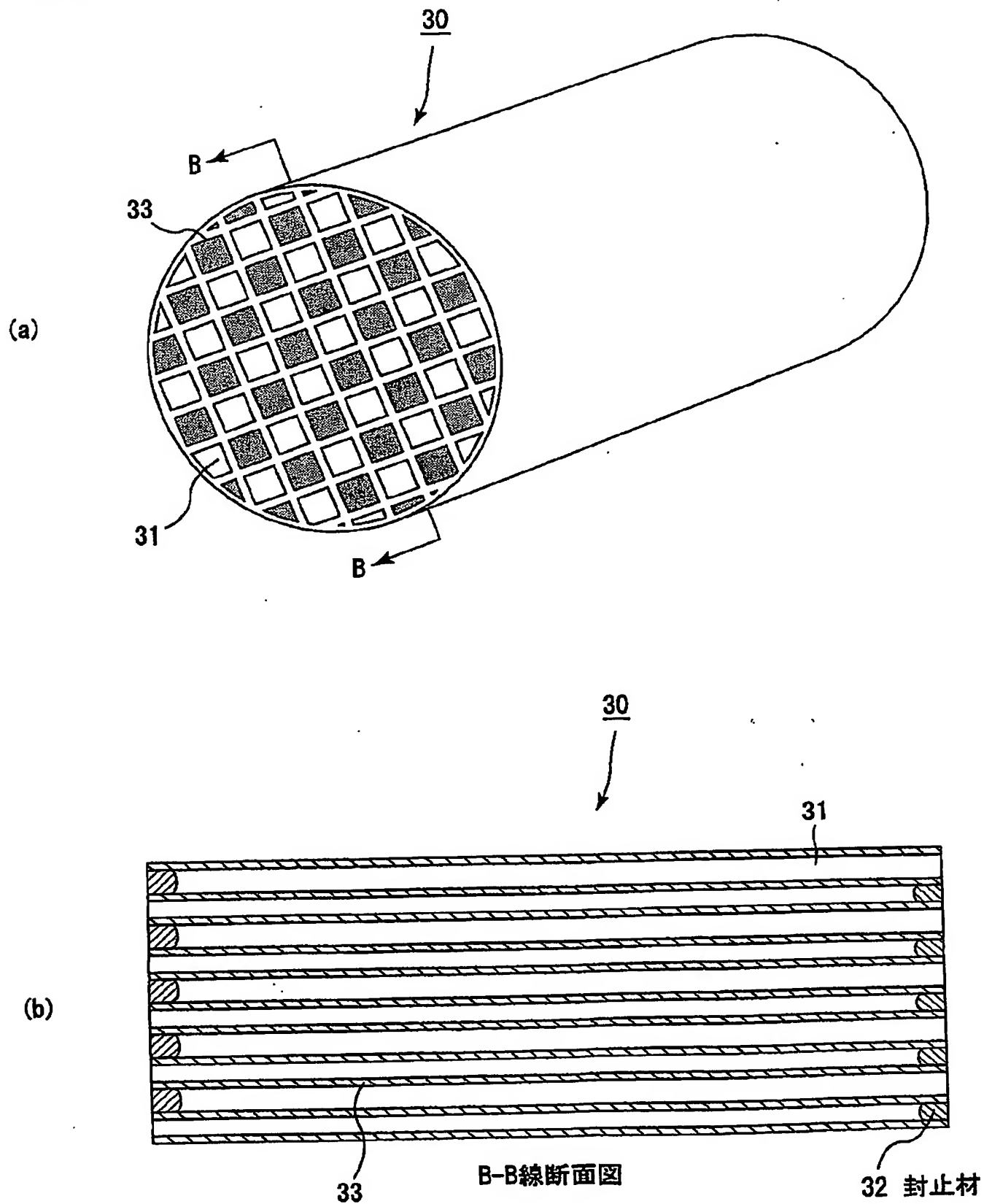


【図 5】



【図5】

【図 6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 再生処理等で熱応力がかかった際に、炭化珪素粒子が横断して破壊されること
によって目視で確認できるような大きなクラックが発生することを抑制したり、再生処理
を繰り返し行った際に、担持させた触媒が劣化することを抑制したりすることができ、長
期にわたって使用することが可能なセラミック焼結体を提供する。

【解決手段】 セラミック骨格粒子及び該セラミック骨格粒子間に局在し、上記セラミッ
ク骨格粒子よりもその平均粒子径が小さなセラミック微粒子からなる特徴とするセラミッ
ク焼結体。

【選択図】 図 2

特願 2003-361229

出願人履歴情報

識別番号

[000000158]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住所

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

氏名

イビデン株式会社